



TITLE:

# ガスクラスティオンビームによる ナノ加工技術

AUTHOR(S):

松尾, 二郎; 北川, 晃幸; 瀬木, 利夫; 青木, 学聡

---

CITATION:

松尾, 二郎 ...[et al]. ガスクラスティオンビームによるナノ加工技術. トライボロジスト 2010, 55(11): 10-16

ISSUE DATE:

2010

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/135368>

RIGHT:

(c)1996-2010 Japanese Society of Tribologist.

## 解説

## 特集・微細加工技術とトライボロジー

ガスクラスタイオンビームによる  
ナノ加工技術

原稿受付 2010年5月12日

“トライボロジスト” 第55巻 第11号 (2010) 776~782

松 尾 二 郎

京都大学 大学院工学研究科

附属量子理工学教育研究センター

(〒611-0011 京都府宇治市五ヶ庄)

北 川 晃 幸

(株)野村鍍金 技術部

(〒555-0033 大阪市西淀川区姫島5丁目12-20)

瀬 木 利 夫

京都大学 大学院工学研究科 原子核工学専攻

(〒611-0011 京都府宇治市五ヶ庄)

青 木 学 聡

京都大学 大学院工学研究科 電子工学専攻

(〒615-8530 京都市西京区京都市大学桂)

## 1. はじめに

運動エネルギーを容易に変えることができるイオンビームは、エネルギーに応じた様々な現象を利用でき、半導体のイオン注入や微細加工さらには薄膜形成など様々な分野に応用されている。しかし、電子、光、MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) などのデバイスを作成するプロセスにはこれまで以上に高精度で制御性の良いものが求められている。さらに、ナノテクノロジーに代表される近年の急速な技術発展に対応していくためには、新しい原理に基づく革新的なプロセス技術の開発が急務となっている。

クラスタイオンビームはこれらの要求にこたえる新しいイオンビーム技術として、基礎・応用の両面から注目を集めている<sup>1,2)</sup>。クラスタとは、分子・原子の集合体であり、C<sub>60</sub> フラーレンの発見<sup>3)</sup>を契機に、新しい物質相として盛んに研究が行われている。クラスタイオンビーム技術は、このクラスタをイオン化し様々な材料に照射するプロセス技術である。この新しいイオンを用いたビーム技術は、従来のイオンビーム技術がもつ様々

な課題を克服する可能性を秘めている<sup>1,2)</sup>。

単原子イオンが固体に衝突したときに表面原子を弾き飛ばすスパッタリングと呼ばれる現象は、線形カスケード理論によって理解されている<sup>4)</sup>。図1にモノマーイオン・クラスタイオンを衝突させたときの分子動力学シミュレーション (MD, Molecular Dynamics) の結果を示す。図1(a)

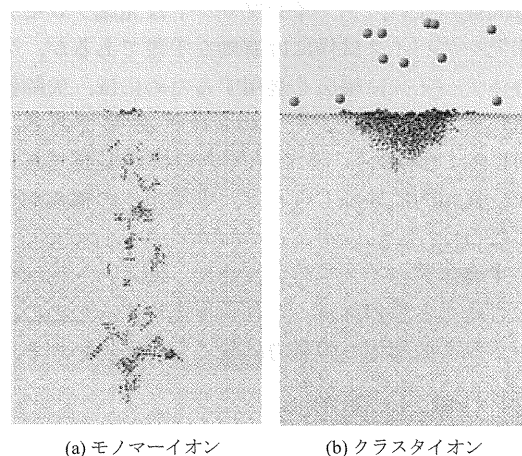


図1 モノマー、クラスタイオン衝突のMDシミュレーション

## Nano Processing with Gas Cluster Ion Beams

By Jiro MATSUO, Quantum Science and Engineering Center, Kyoto University Graduate School of Engineering (Gokasho, Uji-shi, Kyoto 611-0011, E-mail: matsuo@nucleng.kyoto-u.ac.jp), Teruyuki KITAGAWA, Technical Section, Nomura Planting Co., Ltd. (12-20, Himejima 5-chōme, Nishiyodogawa-ku, Osaka-shi, Osaka 555-0033), Toshio SEKI, Graduate School of Engineering, Department of Nuclear Engineering, Kyoto University (Gokasho, Uji-shi, Kyoto 611-0011) and Takaaki AOKI, Graduate School of Engineering, Department of Electronic Science and Engineering, Kyoto University (Kyoto daigaku-katsura, Nishikyō-ku, Kyoto 615-8530)

**Key Words:** ion beam, surface smoothing, cluster ions, etching, DLC hardness, sputtering

に示すようにモノマーイオンは、ターゲット原子と二体衝突を繰り返し固体中に注入されていく。一方、図1(b)に示すように原子・分子が同時に同じ場所で多数衝突するクラスタイオンにおいては、入射したイオンとターゲット原子が多体衝突を繰り返すため、非線形照射効果と呼ばれている新奇な現象が見られる<sup>5,6)</sup>。非線形照射効果を使った様々なプロセスが提案され、その産業応用が進展している<sup>1,2)</sup>。また、クラスタイオンビームは、従来の単原子・分子イオンビームと比較して非常に大きな質量のイオンであるため全体では大きな運動エネルギーをもつが、質量が重く速度が非常に遅いために等価的に低エネルギーのイオンビームでもある。このため、従来のイオンビーム技術では実現しにくい低エネルギー大電流イオンビームを容易に実現でき、低ダメージで表面を加工することができるという特徴をもっている。

このようにクラスタイオンビームは従来のビーム技術にはない特徴をもっており、材料表面の改質や薄膜形成さらには、原子レベルの表面平坦化などができる新規プロセスである。特にクラスタイオンを用いた表面平坦化技術は、ほとんど唯一といってよいドライ平坦化技術であり、ナノテクノロジー分野における微細な構造形成には欠くことのできないキーテクノロジーである。また、表面平坦度をナノレベルで制御することができるため、しゅう動性、耐摩耗性など表面の機械的な性質も制御することが可能である。

本稿では、クラスタイオンビームプロセスの具体的な例を挙げてその特徴を紹介するとともに、今後の展望についても言及する。

## 2. クラスタイオンビームによる表面加工技術

### 2.1 クラスタイオンビームの発生

クラスタイオンビームは、数気圧と高圧に保ったノズルの小孔からガス分子を噴出させ、断熱膨張による過冷却現象によって形成し、電子衝撃によりイオン化したビームである<sup>7,8)</sup>。所望のエネルギーに加速したイオンビームは磁場を使いモノマーイオンを分離し、基板に照射する。クラスタイオンビームのサイズ（一つのクラスタ内に含ま

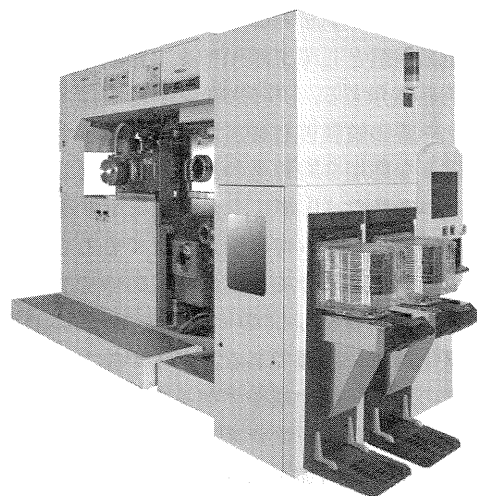


図2 量産型クラスタイオンビーム装置（断熱膨張による過冷却現象によってクラスタを形成し、電子線照射によりイオン化、加速してターゲットに照射する。上記の装置は300 mmのシリコン基板のプロセスに利用されている。）  
〔出典：文献9〕

れる原子数）分布を測定するとクラスタサイズ分布は、数十から数万原子/clusterの広い範囲に及んでいる。平均クラスタサイズは条件にもよるが数千程度であり、Ar, SF<sub>6</sub>, Cl<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, など様々なガス分子からクラスタビームを発生させ、プロセスに利用している。このような原理を使ったクラスタイオンビーム装置はすでに量産装置として市販されている。図2に市販の大電流クラスタイオン照射装置の例を示す<sup>9)</sup>。量産用のクラスタイオンビーム装置では200  $\mu$ Aを越える大電流のクラスタを発生することができ、照射時に基板を走査することにより、1%以下の照射量の均一性を8インチ基板で確保しているものもある。また、イオンソースにプラズマを使っていないため、きわめて安定したイオンビームを取り出すことが可能であり、24時間の電流安定性は1%以下となっている。

### 2.2 超平坦化加工技術

多数の分子・原子からなるクラスタを使うことにより生じる多体衝突効果を使ったプロセスとして平坦化加工技術がある<sup>1,2,10~17)</sup>。ドライプロセスによる平坦化加工技術は類例がほとんどなく、量産プロセスへの適用も始まっており、今後さらに幅広い分野への応用が期待されている。

に示すようにモノマーイオンは、ターゲット原子と二体衝突を繰り返し固体中に注入されていく。一方、図1(b)に示すように原子・分子が同時に同じ場所で多数衝突するクラスタイオンにおいては、入射したイオンとターゲット原子が多体衝突を繰り返すため、非線形照射効果と呼ばれている新奇な現象が見られる<sup>5,6)</sup>。非線形照射効果を使った様々なプロセスが提案され、その産業応用が進展している<sup>1,2)</sup>。また、クラスタイオンビームは、従来の単原子・分子イオンビームと比較して非常に大きな質量のイオンであるため全体では大きな運動エネルギーをもつが、質量が重く速度が非常に遅いために等価的に低エネルギーのイオンビームでもある。このため、従来のイオンビーム技術では実現しにくい低エネルギー大電流イオンビームを容易に実現でき、低ダメージで表面を加工することができるという特徴もっている。

このようにクラスタイオンビームは従来のビーム技術にはない特徴をもっており、材料表面の改質や薄膜形成さらには、原子レベルの表面平坦化などができる新規プロセスである。特にクラスタイオンを用いた表面平坦化技術は、ほとんど唯一といってよいドライ平坦化技術であり、ナノテクノロジー分野における微細な構造形成には欠くことのできないキーテクノロジーである。また、表面平坦度をナノレベルで制御することができるため、しゅう動性、耐摩耗性など表面の機械的な性質も制御することが可能である。

本稿では、クラスタイオンビームプロセスの具体的な例を挙げてその特徴を紹介するとともに、今後の展望についても言及する。

## 2. クラスタイオンビームによる表面加工技術

### 2.1 クラスタイオンビームの発生

クラスタイオンビームは、数気圧と高压に保ったノズルの小孔からガス分子を噴出させ、断熱膨張による過冷却現象によって形成し、電子衝撃によりイオン化したビームである<sup>7,8)</sup>。所望のエネルギーに加速したイオンビームは磁場を使いモノマーイオンを分離し、基板に照射する。クラスタイオンビームのサイズ（一つのクラスタ内に含ま

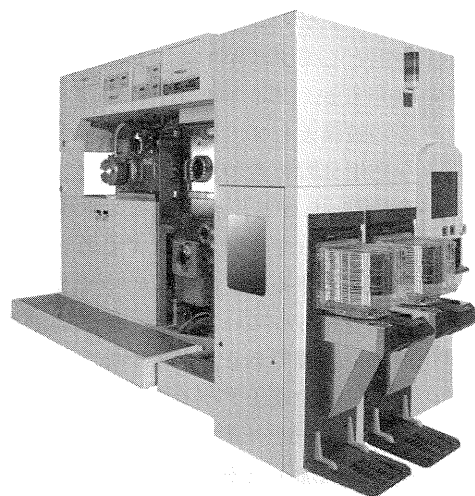


図2 量産型クラスタイオンビーム装置（断熱膨張による過冷却現象によってクラスタを形成し、電子線照射によりイオン化、加速してターゲットに照射する。上記の装置は300 mmのシリコン基板のプロセスに利用されている。）  
〔出典：文献9〕

れる原子数）分布を測定するとクラスタサイズ分布は、数十から数万原子/clusterの広い範囲に及んでいる。平均クラスタサイズは条件にもよるが数千程度であり、Ar, SF<sub>6</sub>, Cl<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, など様々なガス分子からクラスタビームを発生させ、プロセスに利用している。このような原理を使ったクラスタイオンビーム装置はすでに量産装置として市販されている。図2に市販の大電流クラスタイオン照射装置の例を示す<sup>9)</sup>。量産用のクラスタイオンビーム装置では200  $\mu$ Aを越える大電流のクラスタを発生することができ、照射時に基板を走査することにより、1%以下の照射量の均一性を8インチ基板で確保しているものもある。また、イオンソースにプラズマを使っていないため、きわめて安定したイオンビームを取り出すことが可能であり、24時間の電流安定性は1%以下となっている。

### 2.2 超平坦化加工技術

多数の分子・原子からなるクラスタを使うことにより生じる多体衝突効果を使ったプロセスとして平坦化加工技術がある<sup>1,2,10-17)</sup>。ドライプロセスによる平坦化加工技術は類例がほとんどなく、量産プロセスへの適用も始まっており、今後さらに幅広い分野への応用が期待されている。



クラスタイオンビームを用いた難加工材料の平坦化加工の例としてダイヤモンド薄膜の平坦化加工技術を紹介する。ダイヤモンド薄膜は、超精密加工ツールの被膜として、さらには電子デバイスなど様々な応用分野をもつ機能性薄膜として注目されている<sup>12,13)</sup>。しかし、ダイヤモンド薄膜の膜厚が厚くなるに従って表面が荒れてくるという課題があるが、ダイヤモンドは物質の中でもっとも硬いという性質をもっているため、研磨加工による平坦化加工が困難である。ダイヤモンド薄膜を最先端の加工技術や電子デバイスへ応用するためには、ナノメーターオーダーで平坦な表面が必須であり、新しい表面加工技術が求められていた。図 3 に化学気相成長 (CVD, Chemical Vapor Deposition) 法で成膜したダイヤモンド薄膜を平坦化加工した表面の SEM 像を示す。平坦化加工には、20 keV に加速した平均クラスタサイズ 2 000 の Ar クラスタを垂直に照射した<sup>12,14)</sup>。加速エネルギーは 20 keV でも 2 000 の Ar 原子から構成されるクラスタを用いているために、Ar 原子 1 個がもっている運動エネルギーは高々 10 eV である。このように Ar 原子 1 個のもつ運動エネルギーが低いため、ダイヤモンド表面の原子構造を壊すことなく表面の凹凸を除去し平坦化加工を行うことができる。

成膜直後の表面凹凸は 25 nm 以上であったが、Ar クラスタの照射により 2 nm 以下に平坦化されている。表面粗さは、イオンの照射量 (イオンドーズ) が多くなればなるほど改善されている。また、照射条件を最適化することにより表面に形成されるダメージ層もきわめて薄いことも明らか

になっており、低ダメージの平坦化プロセスが実現している。

### 2.3 超平坦化加工のメカニズム

これまでの研究により、ダイヤモンド以外にも、ほとんどすべての有機・無機材料の平坦化加工に成功しており、様々な分野への応用が期待されている<sup>1,2)</sup>。一方従来広く用いられているモノマーイオンでは平坦化はまったく起こらない。クラスタイオンによる平坦化のメカニズムを明らかにするために、スパッタされた粒子の角度分布を測定した。モノマーイオンを銅の表面に入射した場合には、 $\cos$  則に従って (等方的に) Cu 原子がスパッタされる。しかし、クラスタを入射させた場合には、多くの Cu 原子が横方向 (ラテラル) に飛び出しており、このクラスタ特有のスパッタ現象をラテラルスパッタ効果と呼んでいる<sup>15)</sup>。また、スパッタ粒子の飛び出す方向は、クラスタイオンの入射角に強く依存しており、入射角が垂直方向から少しでもずれると図 4 に示すように非対称な分布となる。基板の表面に凹凸があるとき、すなわち表面の微少領域が傾斜している時には、傾斜の凹部の方向に表面原子が移動することによって表面が平坦化されていく<sup>15,16)</sup>。ラテラルスパッタのような現象は、モノマーイオンでは報告されておらず、クラスタイオンだけが表面を平坦化することができる理由となっている。同じような原子集団の衝突という現象は砥粒を噴射させるプロセスでも用いられているが、砥粒粒子がクラスタイオンと比べると大きく、速度も遅いため砥粒噴射で平坦化を実現するのは容易ではない。

このように、研磨とまったく異なるメカニズムをもつクラスタイオンによる表面平坦化は、ラテラルスパッタ効果による原子の移動という現象を

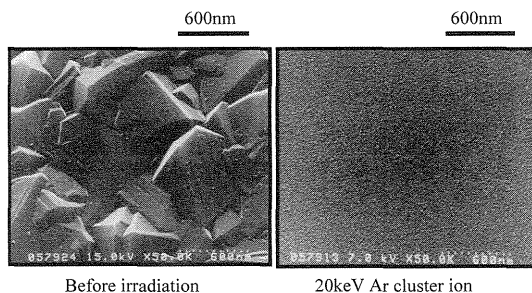


図 3 CVD 法で成膜したダイヤモンド薄膜を平坦化加工した表面の SEM 像 [出典：文献 14)]

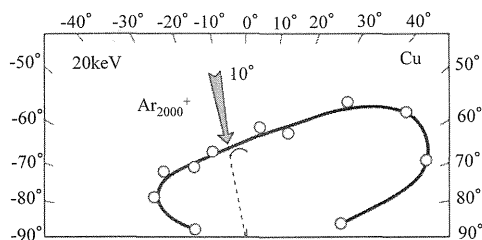


図 4 10 度でクラスタイオンを入射した時にスパッタされた粒子の角度分布 [出典：文献 16)]

使っているため、凹凸の周期によって平坦化速度が大きく異なる。平坦化に原子の局所的な移動を使っているため、小さな周期の凹凸は効率的に平坦化が行えるが、大きな周期の凹凸（うねりのようなもの）の平坦化効率が悪いことである<sup>17)</sup>。小さな周期の凹凸を除去するのが苦手な研磨技術と組み合わせることにより、効率的に平坦化加工することが可能となる。

### 3. 有機材料の表面加工とダメージ制御

低損傷という特徴をもつクラスタイオンビームを有機材料のエッチング加工に適用した例を紹介する。10 keV の Ar クラスタイオンを用いて、ポリメチルメタクリレート (PMMA, Poly-methyl methacrylate) のエッチング加工を行うと、表面平坦度は 2~3 nm 程度となった<sup>18,19)</sup>。表面平坦度をさらに改善するためには、入射イオンのエネルギーを低くすることが有効であるが、スパッタ率も低くなり加工速度が低下してしまうという問題もある。加工後の表面平坦度は、入射エネルギーだけでなくクラスタサイズにも依存している。表面粗さと入射クラスタサイズの間接関係を調べるため、2 段パルス化法によりサイズ選別したクラスタを用いた。スピコート法で作成した PMMA 表面 ( $Ra$ : 0.2 nm) を 10 keV,  $Ar_{2000}$  と 20 keV,  $Ar_{16000}$  を用いて 25 nm エッチングしたときの AFM 像を図 5 に示す。異なる 2 種類のクラスタイオンの PMMA に対するスパッタ率は 320 units/ion と両者とも同じであるが、20 keV,  $Ar_{16000}$  でエッチングした表面の粗さは  $Ra=0.8$  nm と 10 keV,  $Ar_{2000}$  でエッチングした表面  $Ra=2.1$  nm よりさらに平坦になっている<sup>20)</sup>。こ

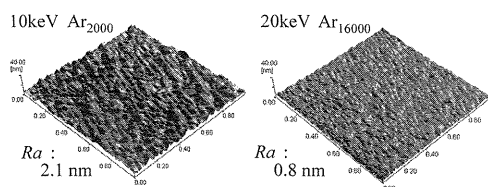


図 5 同じ加工速度(スパッタ率: 320 units/ion)をもち異なるサイズ、エネルギーのクラスタを照射した PMMA 表面の AFM 像 (サイズの大きなクラスタを用いると平坦度が向上している)

[出典: 文献 20)]

のように、入射イオンの加速電圧とクラスタサイズを上手く選択すると、加工速度を犠牲にすることなく表面平坦度を改善することができ、1 nm 以下のきわめて平坦な有機材料表面を実現することができる。有機材料の平坦度を改善するには、クラスタサイズが大きく 1 原子あたりのエネルギーの低いイオンビームを用いることで実現できることが明らかになった。

Ar クラスタイオンが衝突した有機分子の損傷を調べるために、XPS による評価を行った。用いたサンプルはポリカーボネート (PC) であり、光透過率が高いため様々なところで用いられている高機能ポリマーである。PC はイオンや光が入射すると分子構造が変化し、クロスリンクするタイプのポリマーとして知られており、イオン照射で化学結合が容易に切断されてしまい、加工の難しいポリマーである。

モノマーイオンを照射した PC 表面を XPS で組成分析すると、酸素が選択的にスパッタされ、PC の組成比 (O/C) が 6 % 以上大きくずれるのに対し、10 keV の Ar クラスタを照射した表面の組成比のずれは 2 % 以内である<sup>21)</sup>。さらに、C 1s のケミカルシフトの状態を詳しく調べた結果、図 6 に示すように C-C 結合している炭素原子数と O-C-O 結合や C-O 結合している炭素原子数の比は、照射前の状態とほぼ同じであることが明らかになった<sup>22)</sup>。このように、イオンビーム照射に弱い有機材料でも、その化学組成、結合状態を維持したまま、表面をエッチング加工したり、平坦化加工できるのもクラスタイオンビームなら

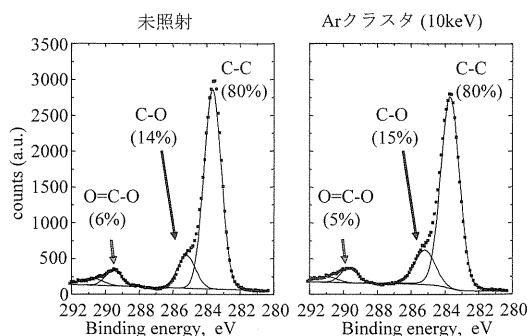


図 6 Ar クラスタを照射した PC 表面の XPS スペクトル (C1s)

[出典: 文献 21)]

ではの特徴である。

さらに、このようなクラスタイオンの特徴を生かした分析手法が実用化されている。XPS 分析時のエッチングに Ar クラスタを用いることにより、化学組成や結合状態の深さ分析が可能となる。定量性に優れた XPS の特徴と低損傷エッチングが可能である Ar クラスタとの組合せは、XPS による有機物分析に新たな展開をもたらしている<sup>23)</sup>。また、二次イオン質量分析法への適用も検討されており、低損傷加工ビームとしてクラスタイオンビームは大きな期待を集めている<sup>22)</sup>。

#### 4. クラスタ援用蒸着法による DLC 薄膜形成

アルゴン、酸素や窒素から生成したクラスタイオンを薄膜形成中に基板に照射するガスクラスタ援用蒸着法の開発も進んでいる。この薄膜形成方法は、クラスタ衝突時に多数の原子が高い密度で衝突を繰り返す超高密度照射効果とダメージを与えない低エネルギー照射効果によって高品質の薄膜を低基板温度で形成できるという特徴をもっている。これまで、光学多層膜、ITO (Tin doped Indium Oxide)、DLC (Diamond-like Carbon) などの薄膜形成に利用されているが、ここでは、硬質被覆膜として知られている DLC 膜について述べる<sup>24)</sup>。高硬度の DLC 膜の形成には  $sp^3$  結合をいかにうまく形成するかということがポイントであるが<sup>25)</sup>、クラスタ衝突時に生じる過渡的な高圧・高温状態を利用することにより効率的に  $sp^3$  結合を形成できる。放射光を用いた吸収端近傍 X 線吸収微細構造測定 (NEXAFS, Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure) により  $sp^3$  結合の含有率を調べると、他の手法で形成した DLC 膜よりも多くの  $sp^3$  結合が生成されていることが明らかになった<sup>26)</sup>。このような特徴を生かし、クラスタ援用蒸着法により形成した DLC 膜は表面処理などの分野で実用化されている<sup>27)</sup>。

クラスタ援用蒸着法で形成した DLC 膜は、高硬度、高耐熱、高い寸法保持などの特徴を有している。一般的なプラズマプロセス等の成膜手法で形成した DLC のピッカース硬度は 15~30 GPa (HV 1 500~3 000) であるが、クラスタ援用蒸着

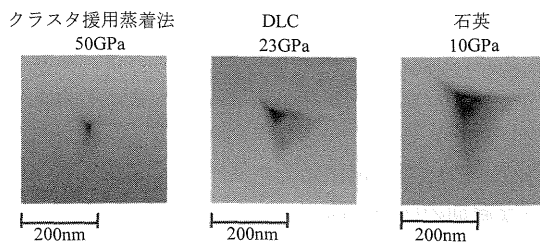


図7 ナノインデンタによる硬度測定から得られる圧痕の様子  
〔出典：文献 25)〕

法で形成した DLC 膜は 50 GPa (HV 5 000) を有する。図7はナノインデンタによる硬度測定から得られる圧痕の様子である。他の材料と比較すると、クラスタ援用蒸着法で形成した DLC 膜はその硬度を反映して圧痕がきわめて小さいことがわかる。1  $\mu\text{m}$  以上の膜厚だけでなく、サブミクロンの膜厚においても HV 5 000 (ナノインデンタ計測値：50 GPa) が安定して得られているため、膜厚を厚くすることなく高い耐摩耗性が得られる。

また、一般的な DLC の耐熱性はおよそ 200℃ であるが、クラスタ援用蒸着法で形成した DLC 膜は無酸素雰囲気において 500℃ まで HV 5 000 を有する。したがって、常温だけでなく高温雰囲気でも高い耐摩耗性を維持することができる。さらに、クラスタ援用蒸着法で形成した DLC 膜は、高い寸法保持性を有する。これは、成膜温度が 100℃ 以下のため基材が変形・変質しないこと、硬度が高いため 1  $\mu\text{m}$  以下の極薄の膜厚においても高い耐摩耗性が得られるためであり、DLC 成膜後に寸法公差を外れる基材はほとんどない。通常の DLC プロセスでは一般に成膜温度と硬度はトレードオフの関係であり、成膜温度を下げると硬度が下がる。クラスタ援用蒸着法で形成した DLC 膜は異なる原理により  $sp^3$  結合を生成しているため、100℃ 以下の低温プロセスにおいても HV 5 000 の高い硬度が得られる。

これまで多くの DLC は 1  $\mu\text{m}$  以上の膜厚で実用に供されている。クラスタ援用蒸着法で形成した DLC 膜は薄い膜厚においても優れた耐摩耗性が期待できるため、0.5  $\mu\text{m}$  以下の膜厚で実用化が可能である。DLC はアルミニウム切削チップなどのコーティングに用いられており、切削チッ



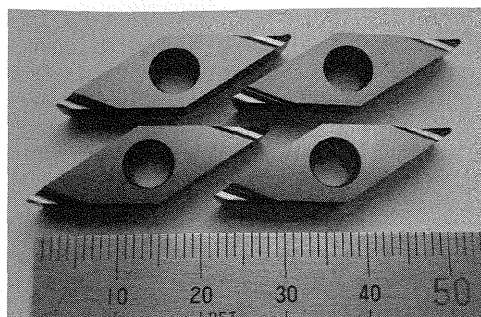


図8 クラスタ援用蒸着法で形成した DLC 膜を被覆した超硬チップの写真 (出典：文献 28))

プの長寿命化が得られている<sup>28)</sup>。図 8 は、クラスタ援用蒸着法で形成した DLC 膜を被覆した超硬チップの写真である。アルミロール ( $\phi 100 \times 1800$  mm) の粗加工において、未被覆のチップ 1 本で切削加工できるロールは 3 本であったが、切削チップにクラスタ援用蒸着法で形成した DLC 膜をコートすることによりその寿命は 18 倍に増加しロールを 54 本削ることが可能となった。さらに、 $0.3 \sim 0.5 \mu\text{m}$  とサブミクロンの膜厚でも各種の機械しゅう動部品に用いることによって優れた耐摩耗性が実用的に得られた。

クラスタ援用蒸着法で形成した DLC 膜は上述した既存の DLC の置換えだけでなく、今まで DLC が適用できなかった分野に対しても有効である。たとえば電子部品用の治工具部品など、厳しい寸法公差の範囲内において高い耐摩耗性（硬度）が必要な分野などである。既存の DLC の場合、成膜による基材温度の上昇により基材にひずみが生じ高い寸法公差を維持できない。また、低温で形成した場合でも高い硬度の DLC が得られないため膜厚を厚くする必要があり、寸法公差を確保できなくなる。

結晶であるダイヤモンドを用いるという選択肢も考えられるが、ダイヤモンドはチッピング（欠け）が発生しやすい、所望の形状に加工することが難しいためコスト高となるなど別の課題が生じる。クラスタ援用蒸着法で形成した DLC 膜は非晶質のためチッピングは発生しない、また極薄の膜厚のコーティングのため被覆後の加工も不要である。以上のことから、クラスタ援用蒸着法で形成した DLC 膜はダイヤモンドの適用分野と

DLC の適用分野の間のニーズを埋める機能材料として最適であり、そのような分野を中心に市場を拡大している。

## 5. ま と め

最先端のデバイスではナノレベルの精度が求められており、これまで以上に高精度で制御性の良いプロセスが必須である。クラスティオンビームによる表面加工技術は従来のプロセスにはない様々な優れた特徴をもっている。このような特徴を活かしていくには、その基礎となる衝突のダイナミクスや励起素過程を明らかにし、自由に制御できるようになることが必要である。これにより、既存のプロセス技術との違いを明確にすることが可能となり、本プロセスならではのアプリケーションの開発が可能となる。また、実用化するためには、コストの問題も大きな課題である。実際クラスティオンビームプロセスの開発を振り返ってみても、スループットを向上させるためにビーム電流を増やすことに多くの努力を払ってきた。応用範囲をさらに拡大するためには、さらなる工夫も必要となる。

また、本稿ではまったく触れることのできなかった半導体へのイオン注入や化学反応を積極的に使うナノ加工プロセスなどへもクラスティオンビームは応用されている。最近注目されている有機分子や生体高分子などソフトマテリアルの加工・分析技術などへも利用されるようになり、有機物分析には欠かせないビーム技術として多くの研究が進行している。クラスティオンによるナノレベルの加工技術が、表面改質技術を研究されている方の抱えている課題の一助となればと期待している。

## 文 献

- 1) I. YAMADA, J. MATSUO, Z. INSEPOV, T. AOKI, T. SEKI & N. TOYODA: Nano-Processing with Gas Cluster Ion Beams, Nucl. Instr. and Meth., **B164** (2000) 944.
- 2) I. YAMADA, J. MATSUO, N. TOYODA & A. KIRKPATRICK: Materials Processing by Gas Cluster Ion Beams, Mater. Sci. Eng., **R34** (2001) 231.
- 3) H. W. KROTO, J. R. HEATH, S. C. O'BREIN & R. E. SMALLY:  $C_{60}$ : Buckminsterfullerene, Nature, **318** (1985) 162.



- 4) P. SIGMUND: Theory of Sputtering I. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets, *Phys. Rev.*, **184** (1969) 383.
- 5) J. MATSUO, D. TAKEUCHI, A. KITANI & I. YAMADA: Investigation of Damage Formation by Gas Cluster Ion Bombardment, *Nucl. Instr. Meth.*, **B112** (1996) 89.
- 6) J. MATSUO, M. AKIZUKI, J. NORTHBY, G. H. TAKAOKA & I. YAMADA: Sputtering with Gas Cluster-Ion Beams, *Surf. Rev. Lett.*, **3** (1996) 1017.
- 7) O. HAGEN & W. OBERT: Cluster Formation in Expanding Supersonic Jets: Effect of Pressure, Temperature, Nozzle Size, and Test Gas, *J. Chem. Phys.*, **56** (1972) 1793.
- 8) J. GSPANN: Reactive Accelerated Cluster Erosion (RACE) by Ionized Cluster Beams, *Nucl. Instr. and Meth.*, **B112** (1996) 86.
- 9) <http://www.tel.co.jp/product/gas.htm>
- 10) J. GSPANN: Nanostructures Produced by Cluster Beam Lithography, *Appl. Phys.*, **68** (1999) 2.
- 11) W. K. CHU, Y. P. LI, J. R. LIU, J. Z. WU, S. C. TIDROW, N. TOYODA, J. MATSUO & I. YAMADA: Smoothing of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  Films by Ion Cluster Beam Bombardment, *Appl. Phys. Lett.*, **72** (1998) 246.
- 12) S. TSUBOI, N. ATODA, Y. YAMASHITA, K. ASHIKAGE, I. YAMADA & J. MATSUO: Improvement of Diamond X-Ray Mask Membrane: Optical Transmittance, Surface Roughness and Irradiation Durability, *Micr. Eng.*, **30** (1996) 207.
- 13) A. YOSHIDA, M. DEGUCHI, M. KITABATAKE, T. HIRAO, J. MATSUO, N. TOYODA & I. YAMADA: Atomic Level Smoothing of CVD Diamond Films by Gas Cluster Ion Beam Etching, *Nucl. Instr. and Meth.*, **B112** (1996) 248.
- 14) A. NISHIYAMA, M. ADACHI, N. TOYODA, N. HAGIWARA, J. MATSUO & I. YAMADA: Surface Smoothing of CVD-Diamond Membrane for X-Ray Lithography by Gas Cluster Ion Beam, *AIP Conference Proceedings*, **475** (1999) 421.
- 15) H. KITANI, N. TOYODA, J. MATSUO & I. YAMADA: Incident Angle Dependence of the Sputtering Effect of Ar-Cluster-Ion Bombardment, *Nucl. Instr. and Meth.*, **B121** (1997) 489.
- 16) N. TOYODA, N. HAGIWARA, J. MATSUO & I. YAMADA: Surface Smoothing Mechanism of Gas Cluster Ion Beams, *Nucl. Instr. and Meth.*, **B161** (2000) 980.
- 17) A. NAKAI, T. AOKI, T. SEKI, J. MATSUO, G. H. TAKAOKA & I. YAMADA: Modeling of Surface Smoothing Process by Cluster Ion Beam Irradiation, *Nucl. Instr. and Meth.*, **B206** (2003) 842.
- 18) K. ICHIKI, S. NINOMIYA, Y. NAKATA, Y. HONDA, T. SEKI, T. AOKI & J. MATSUO: High Sputtering Yields of Organic Compounds by Large Gas Cluster Ions, *Appl. Surf. Sci.*, **255** (2008) 1148.
- 19) K. ICHIKI, S. NINOMIYA, T. SEKI, T. AOKI & J. MATSUO: Sputtering Yield Measurements with Size-Selected Gas Cluster Ion Beams, *MRS Symposium Proceedings* (2009 MRS Spring Meetings) 1181-DD 13-25 (2009).
- 20) K. ICHIKI, S. NINOMIYA, T. SEKI, T. AOKI & J. MATSUO: Surface Morphology of PMMA Surfaces Bombarded with Size-Selected Gas Cluster Ion Beams, *Appl. Surf. Sci.* DOI 10.1002/sia.3444 (2010).
- 21) M. HADA, S. IBUKI, S. NINOMIYA, T. SEKI, T. AOKI & J. MATSUO: Evaluation of Damage Layer in an Organic Film with Irradiation of Energetic Ion Beams, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **49** (2010) 036503.
- 22) 松尾二郎: 高密度励起ビームによる2次イオン質量分析法の有機・生体材料への新展開, *応用物理*, **79**, 4 (2010) 326.
- 23) <http://ulvac-phi.com/products/surface/components/gcig.html>
- 24) T. KITAGAWA, I. NAKADA, N. TOYODA, H. TSUBAKINO, J. MATSUO, G. H. TAKAOKA & A. KIRKPATRICK: Hard DLC Film Formation by Gas Cluster Ion Beam Assisted Deposition, *Nucl. Instr. and Meth.*, **B201** (2003) 405.
- 25) 大竹尚登 編: DLCの応用技術—進化するダイヤモンドライクカーボンの産業応用と未来技術, シーエムシー出版 (2008).
- 26) T. KITAGAWA, K. MIYAUCHI, K. KANDA, Y. SHIMIZUGAWA, N. TOYODA, H. TSUBAKINO, S. MATSUI, J. MATSUO & I. YAMADA: Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure Study for Optimization of Hard Diamond-Like Carbon Film Formation with Ar Cluster Ion Beam, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42** (2003) 3971.
- 27) <http://www.nomuramekki.com/sin/tafu/tafu.html>
- 28) 近畿高エネルギー加工技術研究所ドライコーティング研究会編: DLC成膜技術, 日刊工業新聞社 (2007).

## ■■■■■■■■■■ 著者プロフィール ■■■■■■■■■■

**松尾 二郎** 京都大学大学院工学研究科附属量子理工学研究教育センター准教授(工学博士)。専門は、量子ビームによる特異な現象の探査や新物質の創製、および先端計測技術の研究。また、これらの技術の応用研究としてナノデバイスや生命科学の分野の研究開発にも従事している。

**北川 晃幸** 株式会社野村鍍金, 技術部。1975年生まれ。兵庫県立大学大学院工学研究科博士後期課程修了(工学博士)。専門は、真空プロセスを用いた薄膜形成。現在は、ガスクラスターイオンビームを用いた硬質カーボン薄膜処理の事業化に従事している。

**瀬木 利夫** 京都大学大学院工学研究科原子核工学専攻講師(博士)。クラスターイオンビーム等の量子ビームの生成と制御を行い量子ビームと固体表面との相互作用の研究を行っている。また、その量子ビームを用いた高速・高精度ナノ加工技術の開発やナノ材料創成技術の開発などの応用研究にも従事している。

**青木 学聡** 京都大学大学院工学研究科電子工学専攻講師(博士)。専門はナノスケールにおける加工・計測技術を対象とした原子シミュレーション。